

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-90060

(43)公開日 平成7年(1995)4月4日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 61/12	N L J			
C 0 8 K 3/16				
H 0 5 F 1/02		E 9470-5G		

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 13 頁)

(21)出願番号 特願平3-36531

(22)出願日 平成3年(1991)2月7日

(31)優先権主張番号 P 4 0 0 3 7 2 0 . 7

(32)優先日 1990年2月8日

(33)優先権主張国 ドイツ (D E)

(71)出願人 390023607

バイエル・アクチエンゲゼルシャフト  
BAYER AKTIENGESELLS  
CHAFT

ドイツ連邦共和国デー51368 レーフエル  
クーゼン (番地なし)

(72)発明者 フリードリッヒ・ヨナス

ドイツ連邦共和国デー5100アーヘン・クル  
ーゲンオーフエン15

(72)発明者 ベルナー・クラフト

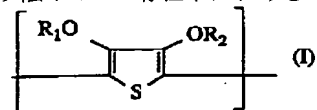
ドイツ連邦共和国デー5090レーフエルクー  
ゼン1・ナウエナーシュトラッセ29

(74)代理人 弁理士 小田島 平吉

(54)【発明の名称】 新規ポリチオフエン分散体及びその製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【構成】 ポリ陰イオンの存在下における式



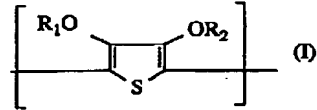
式中、 $R_1$ 及び $R_2$ は相互に独立して水素または $C_{1-4}$ アルキル基を表わすか、或いは一緒になって随時置換されていてもよい $C_{1-4}$ アルキル基を成形する、に対応する構造単位からなるポリチオフエンの分散体、これらの分散体の製造に関する。

【効果】チオフエンがポリ酸の存在下にて高い重合割合で重合するばかりでなく、所望の、好適な処理特性を有する水安定性組成物として生成され、そしてこれらの組成物から透明な帯電防止コーティングを生成させ、湿気の下でも帯電防止状態を保持し得る。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリ陰イオンの存在下での式

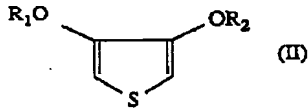
【化1】



式中、 $\text{R}_1$ 及び $\text{R}_2$ は独立して水素または $\text{C}_1 \sim 4$ アルキル基を表わすか、或いは一緒になって随時置換されていて、 $\text{C}_1 \sim 4$ アルキレン基を形成するに

【請求項2】

【化2】



式中、 $\text{R}_1$ 及び $\text{R}_2$ は請求項1に記載される、に対応する3,4-ジアルコキシチオフエンをポリ酸の存在下にて0~100℃の温度で酸化重合させることを特徴とする、請求項1に記載のポリチオフエン分散体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は新規なポリチオフエン分散体、その製造方法及びプラスチック成形体の帯電防止処理に対する塩の使用に関する。

【0002】ポリチオフエン並びにそのプラスチック成形体の帯電防止処理並びに電子装置及びコンデンサーにおける有機伝導体としての使用は公知である（ヨーロッパ特許出願公開第253,594号、同第328,983号、同第328,981号、同第339,340号及び同第340,512号参照）。

【0003】ヨーロッパ特許出願公開第253,594号に3,4-位置において単分子酸（以後モノ酸と称する）及び高分子量酸（以後ポリ酸と称する）を有する基で置換されたポリチオフエンの組成物が記載されている。これらがモノ酸またはポリ酸のいずれから誘導されるかは無関係に、組成物は水及び、ある場合には非プロトン性有機溶媒にさえも不溶性である粉末またはフィルムを形成する。これらの不溶性粉末及びフィルムはプラスチック成形体の帯電防止処理に使用し得ない。ヨーロッパ特許出願公開第328,983号に3,4-位置においてある基で置換され、且つモノ酸を有する非プロトン性有機溶媒に可溶性であるポリチオフエン化合物が記載され、一方ヨーロッパ特許出願公開第328,981号にこれらの組成物の電導性コーティング化合物における使用が記載される。この組成物は複雑な方法、即ち、伝導性塩の存在下における対応するモノマー性チオフエンの電気化学的酸化により得られる。プラスチック成形体の帯電防止処理のために、これらのポリチオフエン組

成物を有機非プロトン性溶媒中での溶液の状態で成形体に塗布する。

【0004】ヨーロッパ特許出願公開第339,340号に3,4-位置においてモノ酸を有するある基で置換されるポリチオフエンの組成物が記載され、一方ヨーロッパ特許出願公開第340,512号にコンデンサーにおける固体電解質としてのその使用が記載されている。プラスチック成形体の帯電防止処理のために、ヨーロッパ特許出願公開第339,340号に記載されるポリチオフエン組成物に対応するチオフエン誘導体の化学的酸化により成形体上にその場で直接生成される。用いる酸化剤に依存して、酸化剤及びモノマー性チオフエンは別々の溶液から順次か、または単一の溶液から一緒にかけのいずれかで成形体に塗布し得る。

【0005】公知のポリチオフエン化合物は良好な電気的特性を示し、そしてこれらのものがプラスチック成形体に塗布し得る場合に、良好な帯電防止特性を有するプラスチック成形体を与えるが、加えて長い自己寿命及び良好な処理特性を有することが期待され、即ち高い処理速度で塗布することができ、そして塗布後、できる限り直ちに所望の帯電防止用コーティングを生成させるべきである、水性媒質からの帯電防止処理剤を実際に塗布することが望ましいために、まだ技術的要求を満足させていない。

【0006】驚くべきことに、ポリチオフエンに対してヨーロッパ特許出願公開第340,512に記載されるチオフエンがポリ酸の存在下にて高い重合割合で重合するばかりでなく、所望の、好適な処理特性を有する水安定性組成物として生成され、そしてこれらの組成物から透明な帯電防止コーティングを生成させ、湿気の下でも帯電防止状態を保持し得ることが見出された。

【0007】また組成物に対する溶媒として、メタノール、エタノールまたはイソプロパノールの如き低級アルコール並びに該低級アルコールまたはアセトンの如き他の水混和性有機溶媒と水の混合物が適している。

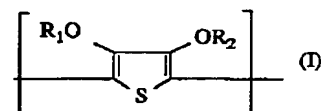
【0008】分散剤の粒子の平均粒径は10μmまで、好ましくは3μmまで、より好ましくは1μmまでである。

【0009】粒子がそれ以上の直径を有する場合、これらのものは荷電による帯電防止効果に加えて、特に写真材料に関するマツティング剤（matting agent）としての効果を与える。

【0010】従って本発明はポリ陰イオンの存在下での式

【0011】

【化3】



3

【0012】式中、 $R_1$  及び  $R_2$  は独立して水素または  $C_1 \sim 4$  アルキル基を表わすか、或いは一緒になって随時置換されていてもよい  $C_1 \sim 4$  アルキレン基、好ましくは随時アルキル置換されていてもよいメチレン基、随時  $C_1 \sim 12$  -アルキルまたはフェニル置換されていてもよい 1, 2-エチレン基、1, 3-プロピレン基または 1, 2-シクロヘキシレン基を表わす、に対応する構造単位からなるポリチオフェンの分散体に関する。

【0013】メチル及びエチル基はすべて  $R_1$  及び  $R_2$  に対して  $C_1 \sim 4$  アルキル基として上に挙げられる。

【0014】 $R_1$  及び  $R_2$  が一緒になって形成し得る、随時置換されていてもよい  $C_1 \sim 4$  アルキレン基の好適な代表には  $\alpha$ -オレフィン例えばエテン、プロプ-1-エン、ヘキシ-1-エン、オクト-1-エン、デス-1-エン、ドデス-1-エン及びスチレンの臭素化により得られる 1, 2-ジブロモアルカンから誘導される 1, 2-アルキレン基がある。他の代表には 1, 2-シクロヘキシル、2, 3-ブチレン、2, 3-ジメチル-2, 3-ブチレン及び 2, 3-ペンチレン基がある。

【0015】好適な  $R_1$  及び  $R_2$  はメチレン、1, 2-エチレン及び 1, 3-プロピレン基であり、1, 2-エチレン基が殊に好ましい。

【0016】ポリ陰イオンは高分子カルボン酸例えばポリアクリル酸、ポリメタクリル酸またはポリマレイン酸、並びに高分子スルホン酸例えばポリスチレンスルホン酸及びポリビニルスルホン酸である。またこれらのポリカルボン酸及びポリスルホン酸はビニルカルボン酸及びビニルスルホン酸と他の重合可能な単量体例えばアクリレート及びスチレンとの共重合体であり得る。

【0017】ポリ陰イオンを供給するポリ酸の分子量は好ましくは 1,000~2,000,000 の範囲、より好ましくは 2,000~500,000 の範囲内である。ポリ酸またはそのアルカリ塩は市販される例えばポリスチレンスルホン酸及びポリアクリル酸であるか、または公知の方法により製造し得る [例えばホーベン-ウェル (Houben-Weyl)、有機化学の方法 (Methoden der organischen Chemie)、第 E 20 巻、マクロモレキュラレ・ストツフェ (Makromolekulare Stoffe)、No. 2、(1987)、1141 頁以下参照]。

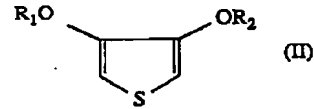
【0018】本発明によるポリチオフェン及びポリ陰イオンの分散体の生成に必要な遊離のポリ酸の代りに、ポリ酸のアルカリ塩及び対応する量のモノ酸の混合物を用いることもできる。

【0019】本発明によるポリ陰イオンの存在下におけるポリチオフェン分散体はピロールの酸化重合に代表的に用いる酸化剤及び/または酸素もしくは空気を用い、ポリ酸の存在下にて好ましくは水性媒中で 0~100℃ 温度で式

【0020】

4

【化 4】



【0021】式中、 $R_1$  及び  $R_2$  は式 (I) に定義するものである、に対応する 3, 4-ジアルコキシチオフェンの酸化重合により得られる。

【0022】ポリチオフェンは酸化重合により正に荷電されるが、その数及び位置を明確に求めることができないため、式に示さない。

【0023】重合のために、式 (II) に対応するチオフェン、ポリ酸及び酸化剤を有機溶媒または、好ましくは水に溶解し、そして生じる溶液を重合反応が完了するまで所定の重合温度で撹拌する。

【0024】酸化剤として空気または酸素を用いる場合、重合反応が完了するまで空気または酸素をチオフェン、ポリ酸及び随時触媒量の金属塩を含む溶液中に導入する。重合時間はバッチの大きさ、重合温度及び酸化剤に依存して数分乃至 30 時間の間であり得る。重合時間は一般に 30 分乃至 10 時間の間である。得られる分散体の安定性は重合中または後のドデシル硫酸ナトリウムの如き分散剤の添加により改善し得る。

【0025】重合後に得られる組成物をプラスチック成形体の帯電防止処理のために直接用いることができ、即ち公知の方法により、例えば含浸、スプレー、低圧コーティング、ナイフコーティング、スプレッド (spread) コーティング等によって成形体に直接塗布することができる。溶媒例えば水の除去後、ポリチオフェンからの帯電防止層は湿気の下でも帯電防止を保持して直接得られる。

【0026】適切な酸化剤は例えば J. Am. Soc. 85, 454 (1963) に記載されるピロールの酸化重合に適するいずれかの酸化剤である。実際的な理由のために、安価で且つ取扱い易い酸化剤例えば鉄 (III) 塩例えば  $FeCl_3$ 、 $Fe(ClO_4)_3$  並びに有機酸及び有機残基を含む無機酸の鉄 (III) 塩、または  $H_2O_2$ 、 $K_2Cr_2O_7$ 、過硫酸アルカリまたはアンモニウム、過ホウ酸アルカリ、過マンガン酸カリウム及び銅塩例えば四フッ化ホウ酸銅を用いることが好ましい。加えて、酸化剤として随時触媒量の金属イオン例えば鉄、コバルト、ニッケル、モリブデン及びバナジウムイオンの存在下における空気及び酸素を有利に使用し得ることが見出された。

【0027】過硫酸塩並びに有機酸及び有機残基を含む無機酸の鉄 (III) 塩の使用が腐食性でないために大きな応用上の利点を有する。

【0028】有機残基を含む無機酸の鉄 (III) 塩の例には  $C_1 \sim 20$  アルカノールの硫酸半エテルの鉄 (III) 塩の例えばラウリル硫酸の  $Fe(III)$  塩があ

る。

【0029】有機酸の鉄(III)塩の例として次のものが挙げられる： $C_{1\sim 20}$ アルキルスルホン酸例えばメタンまたはドデカンスルホン酸；脂肪族 $C_{1\sim 20}$ カルボン酸例えば2-エチルヘキシルカルボン酸；脂肪族パーフルオロカルボン酸例えばトリフルオロ酢酸及びパーフルオロオクタノン酸；脂肪族ジカルボン酸例えばシュウ酸並びに殊に芳香族の、随時 $C_{1\sim 20}$ -アルキル置換されたスルホン酸例えばベンゼセンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸及びドデシルベンゼンスルホン酸のFe(III)塩。

【0030】また上記の有機酸のFe(III)塩の混合物も使用し得る。

【0031】理論的にはチオフエン1モル当り2.25当量の酸化剤が式(I I)に対応するチオフエンの酸化重合に必要である[例えばJ. Polym. Sci. Part A, Polymer Chemistry, 第26巻、1287頁(1988)参照]。しかしながら実際には、酸化剤はある過剰量で、例えばチオフエン1モル当り0.1~2当量の過剰で用いる。

【0032】弱酸性ポリ酸例えばポリアクリル酸を用いる場合、重合割合を増大させるために強いモノ酸ために塩酸、硫酸または芳香族スルホン酸をポリ酸に加えることが有利であり得る。

【0033】酸化重合反応において、本発明により用いるポリ酸は式(I I)に対応するチオフエン各1モルに対して0.25~10個、好ましくは0.8~8個のポリ酸の酸基が存在する量で加える。

【0034】酸化重合に対し、式(I I)に対応するチオフエン及びポリ酸を0.5~55重量%、好ましくは5~30重量%の固体含有量を有する安定なポリチオフエン分散体が得られるような溶媒の量で溶解する。

【0035】また良好な接着性及び耐ひっかき性(scratch)を有するコーティングを得るために、水に溶解または懸濁される高分子結合剤例えばポリビニルアルコールまたはポリ酢酸ビニル分散剤をポリチオフエン塩組成物に加えて得る。

【0036】酸感受性プラスチック成形体の場合に、そして塗布に用いる装置を保護するために、プラスチック成形体に塗布する前にアルカリもしくはアルカリ土類水酸化物、アンモニアまたはアミンの添加により過剰の遊離酸を中和することが有利であり得る。

【0037】乾燥後、本発明によるポリチオフエン分散体が帯電防止処理されるプラスチック成形体に塗布される層の厚さは所望の成形体の伝導度及び所望のコーティングの透明性に依存して0.01乃至100 $\mu$ m間である。

【0038】溶液の塗布後、溶媒は室温での蒸発により簡単に除去し得る。しかしながら、より高い処理速度を得るために、溶媒を昇温下で、例えば20~150℃の

範囲の温度、好ましくは40~100℃の範囲の温度で除去することが極めて有利である。

【0039】ポリチオフエン分散体の製造はそれぞれ $SO_3^-$ 、 $-COO^-$ 及び $-PO_3^{2-}$ として酸性基を含む重合体ラテックスまたは重合体分散体の存在下で行い得る。好ましくは酸性基の含有量は十分な分散体の安定性を確保するために2重量%以上である。

【0040】分散体の粒径は10 $\mu$ m~1 $\mu$ m、好ましくは40~400 $\mu$ mの範囲である。

【0041】この目的に適する重合体はドイツ国特許出願公開第2,541,230号、同第2,541,274号、同第2,835,856号、ヨーロッパ特許出願公開第14,921号、同第69,671号、同第130,115号及び米国特許第4,291,113号に記載される。

【0042】重合体分散体またはラテックスはそれぞれ直鎖状、分枝鎖状もしくは架橋された重合体からなり得る。多量の酸性基を有する架橋された重合体のラテックスは水に膨潤性であり、そしてミクロゲルと称せられる。

【0043】かかるミクロゲルは例えば米国特許第4,301,240号、同第4,677,050号及び同第4,147,550号に開示される。

【0044】本発明による方法により帯電防止的または電気伝導的に処理され得る基体は殊に有機プラスチックの成形体、殊にポリカーボネート、ポリアミド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリエステル、酢酸セルロース及びセルロースのフィルムである。しかしながらまた、無機材料例えばガラスまたは酸化アルミニウム及び／もしくは二酸化ケイ素のセラミック材料も本発明による方法により帯電防止処理し得る。

【0045】また本発明によるポリチオフエン分散体はドイツ国特許出願公開第3,838,652号に記載の通り、熱シール用シートの帯電防止剤として使用し得る。

【0046】その透明性のために、本発明により得られるコーティングは写真材料、殊にフィルム例えば白黒フィルム、カラーネガフィルム、カラーリバーサルフィルムの好ましくは裏側層として、換言すればハロゲン化銀乳剤層の反対側の支持体を与える層の帯電防止処理に殊に適している。

【0047】ポリチオフエン分散体は好ましくは0.001~0.3g/m<sup>2</sup>、より好ましくは0.002~0.2g/m<sup>2</sup>の量で被覆する。

【0048】更に本発明の目的は本発明によるポリチオフエン分散体を有する帯電防止層を含む写真材料である。

【0049】

【実施例1】

### 空気を水20ml中のポリスチレンスルホン酸 (Mw4,000) 2.0g (1.1

ミリモルSO<sub>3</sub>H基)、3,4-エチレンジオキシチオフエン0.5g (3.5ミリモル) 及び硫酸鉄 (I I I) 0.05g (0.2ミリモル) の溶液中に24時間にわたって室温で導入した。この期間に組成物は淡青色の色調になった。

【0050】次にこの溶液を主導のコーター (c o a t e r) を用いてポリカーボネートフィルム上にナイフでコーティングした (湿潤フィルム厚さ25μm、約2.5 10 μmの乾燥フィルムの厚さに応対)。コーティングされたフィルムを恒量になるまで乾燥し、そして相対湿度0%で24時間貯蔵した。

【0051】透明な淡青色のフィルムが得られた：フィルムの表面抵抗 (R<sub>ss</sub>) : 10<sup>7</sup> Ω (相対湿度0%で) フィルムを同様に1/3に希釈した組成物でコーティングした場合 (コーティングの乾燥フィルムの厚さ：約1 μ \*

\*m)、透明な淡青色のフィルムが得られた；フィルムの表面抵抗 (R<sub>ss</sub>) : 10<sup>8</sup> Ω (相対湿度0%で)。

【0052】ポリカーボネートフィルムを10重量%水酸化ナトリウムでpH8に調整したポリチオフエン組成物でコーティングした場合 (乾燥フィルムの厚さ：約1.5 μm)、透明な淡青色のフィルムが再び得られた；フィルムの表面抵抗 (R<sub>ss</sub>) : 3×10<sup>7</sup> Ω (相対湿度0%で)。

【0053】フィルムを市販の帯電防止剤であるポリスチレンスルホン酸ナトリウム塩の10重量%溶液でコーティングした場合 (乾燥フィルムの厚さ：約2.5 μm)、フィルムの表面抵抗 (R<sub>ss</sub>) は>10<sup>8</sup> Ω (相対湿度0%で) であった。

【0054】

【実施例2】

### ポリスチレンスルホン酸 (Mw4,000) 1.8g (0.01モルSO<sub>3</sub>H) 及び

、3,4-エチレンジオキシチオフエン1.4g (0.01 20※モル) を攪拌しながら水50ml中の過硫酸カリウム2.7g (0.01モル) の溶液に加え、続いて室温で24時間攪拌した。次に組成物を水300mlで希釈し、そして三酢酸セルロースフィルム上にナイフでコーティングした。コーティングしたフィルムを恒量になるまで室温で※

乾燥し、次に相対湿度0%で24時間貯蔵した。

【0055】コーティングの乾燥フィルムの厚さ：約0.5 μm。実質的に無色で透明なフィルムが得られた；フィルムの表面抵抗 (R<sub>ss</sub>) : 2×10<sup>7</sup> Ω。

【0056】

【実施例3】

### 空気を水100ml中のポリスチレンスルホン酸 (Mw4,000) 10g (54

ミリモルSO<sub>3</sub>H)、硫酸Fe (I I I) 0.25g (1 30ミリモル) 及び、3,4-エチレンジオキシチオフエン2.5g (0.18ミリモル) の溶液中に60℃で攪拌しながら8時間にわたって導入した。ポリカーボネートフィルムをかくして得られた淡青色の組成物でコーティングした。フィルムから溶媒を70℃で除去した (乾燥フィルムの厚さ：約2.5 μm)。フィルムを相対湿度0%で24時間貯蔵した。透明な淡青色のフィルムが得られた；フィルムの表面抵抗 (R<sub>ss</sub>) : 2×10<sup>6</sup> Ω。

【0057】ポリカーボネートフィルムを水で1/3に希釈された淡青色の組成物でコーティングした場合、得られた無色透明なフィルムは8×10<sup>6</sup> Ωの表面抵抗 (R<sub>ss</sub>) を有していた。

【0058】

【実施例4】実施例3により製造されたポリチオフエン★

★組成物をメタノール及び水 (1 : 1) の混合物で0.8重量%の固体含有量に希釈した。次に代表的なリンス用ローラーからなるキヤスティング機を用いて市販の接着層を有するポリエステルフィルム基体に塗布した。コーティングされたフィルムを70℃で乾燥し；乾燥後のフィルム上の固体コーティングは150mg/m<sup>2</sup>からなっていた。

【0059】実質的に無色で透明な帯電防止層は相対湿度0%で3×10<sup>6</sup> Ωの表面抵抗 (R<sub>ss</sub>) を有していた。

【0060】等価の帯電防止コーティングが同様の方法で市販の接着層を有するトリアセートフィルム基体上に得られた。

【0061】

【実施例5】

### 空気を水100ml中のポリスチレンスルホン酸 (Mw4,000) 6g (30ミ

リモルSO<sub>3</sub>H)、硫酸鉄 (I I I) 0.15g (0.6ミ 50リモル) 及び、3,4-エチレンジオキシチオフエン1.0g (7ミリモル) の溶液中に80℃で6時間導入した。

【0062】室温に冷却後、重合混合物をメタノール及び水 (1 : 1) の混合物で4重量%の固体含有量に希釈

した。

【0063】組成物を実施例4に記載のとおり市販の接着層を有するポリエチレンテレフタレートフィルムに塗布した。70℃で乾燥した後の固体コーティングは約60mg/m<sup>2</sup>からなっていた。実質的に無色で透明な帯電防止コーティングは相対湿度0%で5×10<sup>8</sup> Ωの表面

抵抗を有していた。

【0064】

\* 【実施例6】

\*

空気を水150ml中のポリスチレンスルホン酸 (Mw4,000) 5g (20ミ

リモルSO<sub>3</sub>H) 及び3,4-エチレンジオキシチオフエン0.6g (4ミリモル) の溶液中に50℃で24時間導入した。得られた重合混合物を手動コーターを用いてポリカーボネートフィルム上にナイフでコーティングした (湿潤フィルムの厚さ: 25μm、約2.5μmの乾燥フィルムの厚さに応ずる)。コーティングしたフィルムは恒※10

※量まで乾燥した。

【0065】フィルムの表面抵抗は相対湿度0%で10<sup>9</sup>Ωであった。

【0066】

【実施例7】

空気を水100ml中のポリスチレンスルホン酸 (Mw4,000) Na<sup>+</sup>塩5.5g

(26ミリモルSO<sub>3</sub>Na)、p-トルエンスルホン酸3.0g (17ミリモル)、3,4-エチレンジオキシチオフエン2.5g (17ミリモル) 及び硫酸鉄 (III) 0.25g (1ミリモル) の溶液中に40~50℃で攪拌しながら16時間にわたって導入した。

【0067】次に得られたポリチオフエン組成物を水200ml及びメタノール100mlで希釈し、そしてポリカーボネート上にナイフでコーティングした。

【0068】乾燥後 (乾燥フィルムの厚さ約0.7μm)、コーティングは7×10<sup>7</sup>Ωの表面抵抗 (R<sub>sq</sub>) を有していた。

【0069】

【実施例8】実施例7により製造したポリチオフエン組成物を水400mlで希釈し、そしてポリビニルアルコール5.0gの添加後に均一な組成物が得られるまで攪拌した。組成物をポリカーボネートフィルム上にナイフでコーティングした。乾燥後 (乾燥フィルムの厚さ約0.7μm)、帯電防止コーティングは1.5×10<sup>8</sup>Ω (相対湿度0%で) の表面抵抗 (R<sub>sq</sub>) を有していた。

【0070】

【実施例9】下記の組成物の感光多層構造体をその前側に接着層を有する厚さ125μmの透明なトリアセテート基体の前側上にキヤステイングした。

【0071】定量的データは1m<sup>2</sup>の場合に関し;塗布されるハロゲン化銀の量はAgNO<sub>3</sub>の等価量に対応し;すべてのハロゲン化銀乳剤はAgNO<sub>3</sub> 100g当り0.1gの4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラアザインデンで安定化させた。

【0072】層構造: (前側)

層1: (アンチハロ層)

黒色コロイド状銀 0.2g

ゼラチン 1.2g

UV吸収剤UV1 0.1g

UV吸収剤UV2 0.2g

リン酸トリクレジル 0.02g

フタル酸ジブチル 0.03g

層2: [中間マイクレート (micrate) 層]

マイクレート-Ag(Br, I)乳剤のAgNO<sub>3</sub> 0.25g: 50

平均粒径=0.07μm

ヨウ素 0.5モル% 0.25g

ゼラチン 1.0g

着色されたカツブラーRM1 0.05g

リン酸トリクレジル 0.10g

層3: (低感度赤色増感層)

AgNO<sub>3</sub> 2.2g、ヨウ素 4モル%、平均粒径 0.45μm、赤色増感

ゼラチン 2.0g

無色シアンカツブラーC1 0.6g、リン酸トリクレジル (TCP) 0.5gに乳化

無色シアンカツブラーRM1 50mg 及び

DIRカツブラーDIR1 30mg、TCP 20mgに乳化、

層4: (高感度赤色増感層)

AgNO<sub>3</sub> 2.8g、ヨウ素 8.5モル%、平均粒径 0.8μm、赤色増感

ゼラチン 1.8g

無色シアンカツブラーC2 0.15g、リン酸ジブチル (DBP) 0.15gで乳化

層5: (分離層)

ゼラチン 0.7g

2,5-ジイソオクチルハイドロキノン 0.2g、DBP 0.15gで乳化

層6: (低感度緑色増感層)

ヨウ素 4.5モル%を含み、且つ平均粒径 0.4μmを有するスペクトル的に緑色増感されたAg(Br, I)乳剤のAgNO<sub>3</sub> 1.8g

ゼラチン 1.6g

マジエンタカツブラーM1 0.6g

TCP 50mgで乳化されたマスクカツブラーYM1 50mg

DBP 20mg中に乳化されたDIRカツブラーDIR2 30mg

TCP 60mg中に乳化されたDIRカツブラーDIR3 30mg

層7: (高感度緑色増感された層)

ヨウ素 7モル%及び平均粒径 0.7μmを有する緑色

11

増感された

AgNO<sub>3</sub> 2.2g

ゼラチン 1.4g

TCP 0.45gで乳化されたマジエンタカツブラーM  
2 0.15gTCP 30mgで乳化された第6層中と同じマスクカツ  
ブラー 30mg

層8：(分離層)

ゼラチン 0.5g

DBP 0.08gで乳化された2,5-ジイソオクチル  
ハイドロキノン 0.1g

層9：(黄色フィルター層)

Ag(黄色のコロイド状銀ゾル) 0.2g

ゼラチン 0.9g

DBP 0.16gで乳化された2,5-ジイソオクチル  
ハイドロキノン 0.2g

層10：(低感度青色増感された層)

AgNO<sub>3</sub> 0.6g、ヨウ素 4.9モル%、平均粒径  
0.45μm、青色増感、

ゼラチン 0.85g

TCP 0.7gで乳化された黄色カツブラーY  
0.7gTCP 0.5g中に乳化されたDIRカツブラーDIR  
3 0.5g

層11：(高感度青色増感された層)

AgNO<sub>3</sub> 1.0g、ヨウ素 9.0モル%、平均粒径

12

0.9μm、青色増感

ゼラチン 0.85g

TCP 0.3gで乳化された第10層中と同じ黄色カツ  
ブラー 0.3g

層12：(保護及び硬化層)

マイクレートAg(Br、I)のAgNO<sub>3</sub> 0.5g、平均  
粒径 0.07μm、

ヨウ素 0.5モル%

ゼラチン 1.2g

式

【0073】

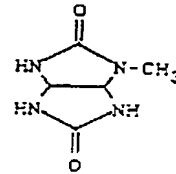
【化5】 (CH<sub>2</sub>=CH-SO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CONH-C  
H<sub>2</sub>-)<sub>2</sub>-

の硬化剤 0.4g

下記式のホルムアルデヒド補捉剤 1.0g

【0074】

【化6】



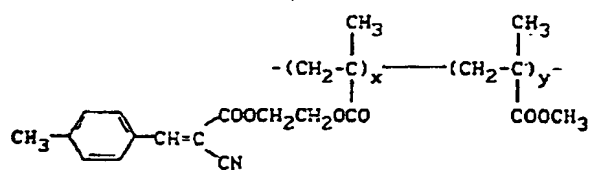
【0075】

【化7】

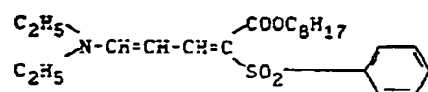
20

UV-1 13

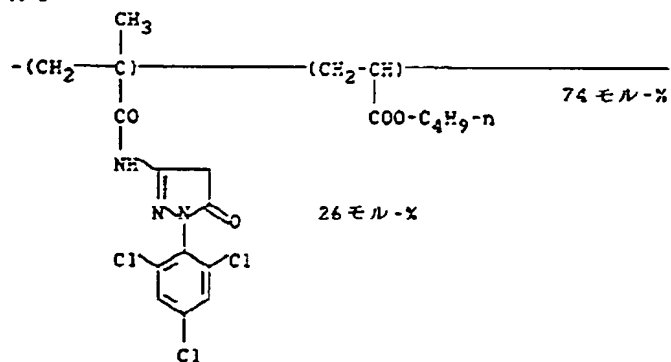
14

重量比:  $x:y=7:3$ 

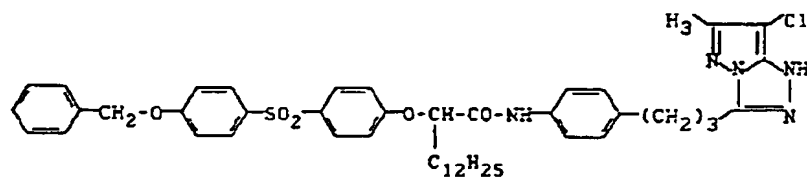
UV-2



M 1



M 2



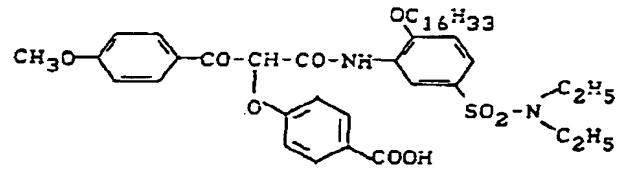
【0076】

【化8】

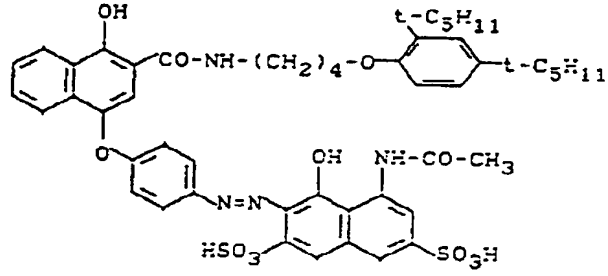


Y1 15

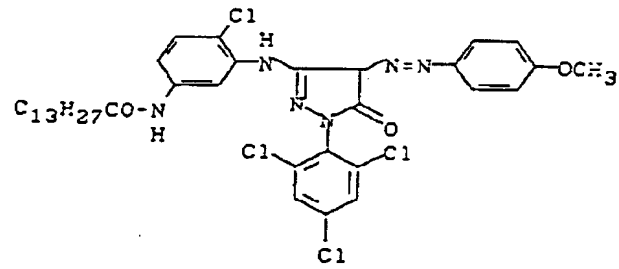
16



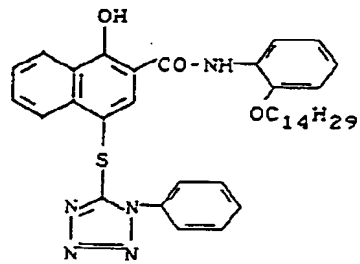
RM1



YM1

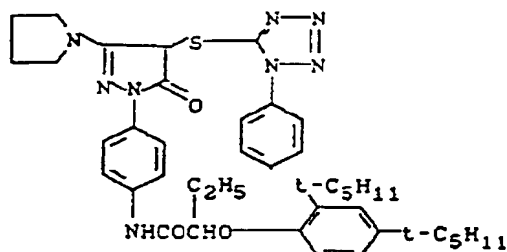


DIR 1

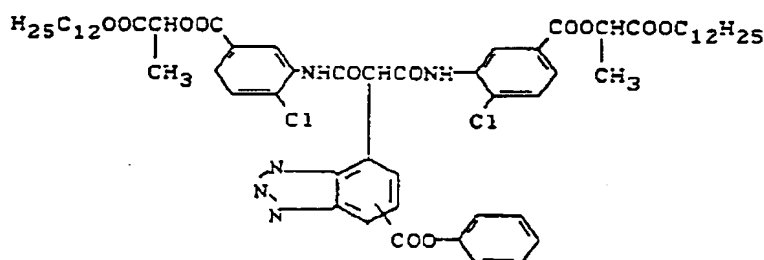


【0077】

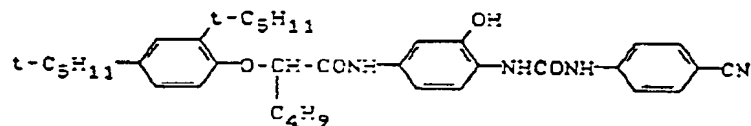
【化9】

17  
DIR 2

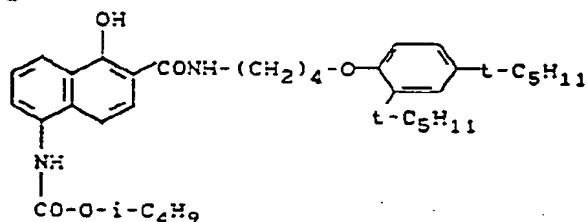
DIR 3



C 1



C 2



【0078】カラーラミネートの全（乾燥）層の厚さは24 $\mu$ mである。

【0079】帯電防止層（裏側）

カバー層1b+2bと共に帯電防止層1a+2aを上記の感光カラー材料の基体を含み裏側に塗布した。帯電防止層3a（いずれかのカバー層を有さない）を更にその裏側に接着層を有するトリアセート基体を塗布した。

【0080】帯電防止ポリチオフェン/PSSを次のように製造した：ポリスチレンスルホン酸（MG4000）10.0g及び3,4-エチレンジオキシ-チオフェン29.8gを攪拌しながら水200ml中の過硫酸カリウム1.2gの溶液に加え、次に混合物を室温で更に24時間攪拌した。次に分散体を水300mlで希釈した（＝ストック分散体；ポリチオフェン/PSS含有量：2.6重量％）。

【0081】表中の帯電防止層下に示される伝導性値

（種々の相対大気湿度で $\Omega/\square$ として表わされる四角当りのオームにおける表面抵抗（SR）として測定）は本発明によるポリオレフェンをベースとする新規な帯電防止層の利点を示す。

【0082】1. ポリオレフェン含有層のSR値は純粋なPSS層（＝比較タイプ1）の場合より2/10倍低く；

2. 極めて低い大気湿度（10％）を用いても、ポリチオフェン層の表面伝導度は比較タイプと比べて変化せず、そして

3. ポリチオフェン層の伝導度は不変であり、即ち現象後に保持された。

【0083】

【実施例10】水中で固体含有量31重量％で、平均粒径171nmを有するメタクリル酸メチル47.5重量％、ブタジエン47.5重量％及び2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸のナトリウム塩5重量

%をベースとする分散体64.6gを水500mlで希釈した。過硫酸カリウム5.4g、ポリスチレンスルホン酸2.0g及び3,4-エチレンジオキシチオフエン8.0gを加えた後、分散体を室温で24時間攪拌した。調製物をポリエステルフィルム上に200mg/m<sup>2</sup> (乾燥物質) の両でキャストした。乾燥後、オ \*

第1表

帯電防止層	1a	2a	3a
ポリスチレンスルホン酸 (H <sub>2</sub> O中で13重量%) のナトリウム塩 [ml]	33	-	-
ポリチオフエン [ml]	-	3	3
水 [ml]	2	247	484
メタノール [ml]	365	100	500
アセトン [ml]	600	650	-
湿潤剤 (水中で4重量%)			10
ポリスチレン分散体 (H <sub>2</sub> O 中で5重量%) [ml]	-	-	3
湿潤コーティング [ml]	16	20	20
カバー層	1b	2b	-
二酢酸セルロース(アセトン中で 10重量%) [ml]	20	20	
メタノール [ml]	530	330	
アセトン [ml]	430	630	
水 [ml]	19	17	
ポリエチレン分散体 (H <sub>2</sub> O 中で5重量%) [ml]	1	3	
湿潤コーティング [ml]	15	15	

【0085】

※ ※ 【表2】  
比 較 例

SR [Ω/□]	50% RH	2・10 <sup>9</sup>	5・10 <sup>7</sup>	3・10 <sup>7</sup>
	10% RH	5・10 <sup>10</sup>	6・10 <sup>7</sup>	3・10 <sup>7</sup>
50%RHでの現像後		> 10 <sup>12</sup>	9・10 <sup>7</sup>	6・10 <sup>7</sup>
光学的密度 (白色)		0.06	0.07	0.07

【0086】

【実施例11】

a) ポリチオフエンの製造: 空気を水1000ml中

\*ルトレンジ (白色光) において0.01の光学的密度及び6×10<sup>7</sup> Ω/□の表面抵抗を有する透明なコーティングが得られた。

【0084】

【表1】

のポリスチレンスルホン酸50g、過硫酸カリウム6.0g及び3,4-エチレンジオキシチオフエン14.0gの溶液中に室温で攪拌しながら24時間吹き込んだ。組

成物は固体含有量5.7重量% (1時間/100℃) 有し、そして使用できるものであった。

【0087】b) 帯電防止層の製造

水932ml中の上記のポリチオフェン組成物66ml及び5重量%湿潤剤溶液2mlの混合物を塩化ビニリデン/メタクリレート/イタコン酸のターポリマーラテックス及び表面積100m<sup>2</sup>/gを有するコロイド状ケイ酸の接着層を有するポリエチレンテレフタレート基体(PET)に塗布した。

【0088】湿潤コーティング: 50m<sup>2</sup>/l; コーティング速度: 5m/分; 乾燥温度: 120℃/2分。

【0089】次の表面伝導度を有するほとんど無色の層\*

	30%RH/21℃	60%RH/21℃
写真処理前	$1.6 \cdot 10^{10}$	$0.15 \cdot 10^{10}$
写真処理後	$1 \cdot 10^{10}$	$0.03 \cdot 10^{10}$

容量測定が電荷の減衰時間からなる場合[RC、ミリ秒]、次の値が得られた:

	30%RH/21℃
写真処理前	0.53
写真処理後	1.1

上の値から明らかなように、本発明による帯電防止層は※

実施例11によるポリオレフィン

組成物 (57重量%)

水

イソプロパノール

ポリウレタン分散体、40重量%

ポリエチレン分散体、2.5重量%

湿潤剤、10重量%

66ml

820ml

100ml

1.5ml

15ml

1.5ml

1000ml

塗布量: 30m<sup>2</sup>. l; キャスティング速度: 8m/分 30★乾燥温度: 130℃/12.5分

★

SR [Ω/□]:	30%RH/21℃	60%RH/21℃
写真現像前	$< 0.1 \cdot 10^8$	$< 0.1 \cdot 10^8$
写真現像後	$3 \cdot 10^8$	
RC [ミリ秒]		
写真現像前	$< 0.0064$	
写真現像後	0.05	

この帯電防止層を実施例12によるPMMAのカバー層

でコーティングした場合、やや低い表面伝導度 (= 高い

SR値) が測定され、そして静電的観点から決定的であ

☆ 静電荷に対する短い減衰時間が殊に現像後でも不変に保持された。

【0092】

SR [Ω/□]:	30%RH/21℃	60%RH/21℃
写真現像前	$3 \cdot 10^9$	$0.04 \cdot 10^9$
写真現像後	$0.3 \cdot 10^9$	
RC [ミリ秒]		
写真現像前	$< 0.0064$	
写真現像後	0.0046	
層の光学的密度:	オルト	0.01
	(350 - 630 nm)	
	UV	0.01
	(370 nm)	

\* が得られた:

30%RHでのSR [Ω/□] —写真処理前:  $0.7 \cdot 10^9$

—写真処理後:  $4 \cdot 10^9$

かくて層は永久に帯電防止性であった。

【0090】

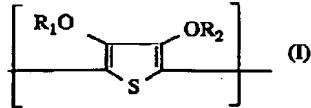
【実施例12】実施例11により製造された帯電防止層に更にアセトン/メトキシプロパノール80/20の溶媒混合物からのポリメチルメタクリレート (PMMA) 1g/m<sup>2</sup>のカバー層をコーティングした。透明な帯電防止層は次の表面抵抗 [Ω/□] を有していた:

本発明の主なる特徴及び態様は以下のとおりである。

【0093】1. ポリ陰イオンの存在下で式

【0094】

【化10】



【0095】式中、 $\text{R}_1$  及び  $\text{R}_2$  は独立して水素または  $\text{C}_{1-4}$  アルキル基を表わすか、或いは一緒になって随時置換されていてもよい  $\text{C}_{1-4}$  アルキル基を形成するに対応する構造単位からなるポリチオフェンの分散体。

【0096】2.  $\text{R}_1$  及び  $\text{R}_2$  が一緒になって随時アルキル置換されていてもよいメチレン基、随時  $\text{C}_{1-12}$  アルキルもしくはフェニル置換されていてもよい1,2-エチレン基、1,3-プロピレン基または1,2-シクロヘキシレン基を表わすことを特徴とする、上記1に記載のポリチオフェン分散体。

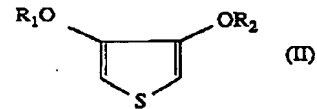
【0097】3. ポリ陰イオンを高分子カルボン酸または高分子スルホン酸から誘導することを特徴とする、上記1に記載のポリチオフェン分散体。

【0098】4. ポリ陰イオンをポリ(メタ)アクリル酸またはポリスチレンスルホン酸から誘導することを特徴とする、上記1に記載のポリチオフェン分散体。

【0099】5. 式

【0100】

【化11】



【0101】式中、 $\text{R}_1$  及び  $\text{R}_2$  は上記1に記載される、に対応する3,4-ジアルコキシチオフェンをポリ酸の存在下にて0~100℃の温度で酸化重合させることを特徴とする、上記1に記載のポリチオフェン分散体の製造方法。

【0102】6. 成形体を上記1に記載のポリチオフェン分散体で処理することからなる、プラスチック成形体の帯電防止処理方法。

【0103】7. 成形体を上記1に記載のポリチオフェン分散体の水性組成物で処理することからなる、プラスチック成形体の帯電防止処理方法。

【0104】8. 写真材料に、上記1に記載のポリチオフェン分散体を含む層を塗布することからなる、写真材料の帯電防止処理方法。

【0105】9. ポリチオフェン分散体を0.01~0.3g/m<sup>2</sup>の量で加えることからなる、上記8に記載の方法。

【0106】10. 少なくとも1つの上記1に記載のポリチオフェン分散体を含む帯電防止層を有する写真材料。